

Hivatalos bírálói vélemény  
**Szalai István:**  
**Kémiai mintázatok szisztematikus előállítása**  
**nyitott reakció-diffúzió rendszerekben**  
c. doktori művéről

**BEVEZETÉS**

Szalai István tudományos pályáját több évtizede áll módomban figyelni, mert mindketten a kémiai dinamikai rendszerek témakörében kutatunk. Bár közös publikációink nincsenek, szakmai kérdésekben többször kértem ki véleményét, és Gordon konferenciákon hallgathattam az előadásait. Így tehát személyesen is módomban volt meggyőződni arról, hogy méltán tartozik a kémiai dinamikai rendszereknek – ezen belül pedig különösen a kémiai mintázatoknak – a világon legjobban ismert és elismert szakértői közé.

Jelen disszertációja a kémiai mintázatokkal kapcsolatos elért eredményeit foglalja össze. Ezek az eredmények az utóbbi 10 évben megjelent 18 közleményére épülnek, amelyeket rangos, nagy impakt faktorú nemzetközi folyóiratokban publikáltak. E közlemények közül 15-ben Szalai István az első vagy az utolsó szerző, és a maradék 3 publikációhoz is alapvető volt a hozzájárulása. Megjegyzendő, hogy PhD fokozatának megszerzése óta az említettek kivül még 19 további közleménye jelent meg, amelyek bár nem képezik a jelen disszertációnak a tárgyát, azonban valamennyi a kémiai dinamikai rendszerek kutatásával foglalkozik. Az imponáló publikációs statisztika egyéb adatai a téziszüzetben megtalálhatók. Ezekből itt csak a majd félezer (konkrétan 483) független hivatkozást emelném ki.

Szalai István főbb eredményeit 8 tézispontba foglalta össze. Rögtön az elején le kívánom szögezni, hogy valamennyi tézispontot a jelölt olyan új tudományos eredményeként ismerem el, amelyek fontos szerepet fognak játszani a kémiai mintázatok további kutatásában.

A tézispontok a már említett rangos közleményekre épülnek, amelyeket egyrészt lektorok, másrészt pedig a nagyszámú hivatkozás szakmai szempontból már kiválónak minősített.

Ezzel a minősítéssel az opponens is 100%-ig egyetért.

Az opponensnek azonban kötelessége, hogy a jelölt szakmai fejlődését a dicséret mellett kritikával, kérdésekkel és javaslatokkal is próbálja segíteni. Feladatomban ezek után abban láttam, hogy a jelöltnek a tézispontokban ismertett eredményeit elismerve

- 1) megkíséreljem ezen eredmények kommunikációját javítani. A döntő jelentőségű 5. tézispont megfogalmazásával kapcsolatban ezzel a szándékkal tettem fel egyetlen kritikai élű kérdésemet.
- 2) Két további érdeklődő, illetve technikai jellegű kérdésem ugyancsak az 5. tézisponthoz kapcsolódik.
- 3) Végül feladatomban éreztem az elméleti alapok kisebb kiegészítését. Különösképpen rá kívántam mutatni az egyensúlytól távol tartás technikáiban rejlő lehetőségekre. Ehhez kapcsolódik utolsó, 4. kérdésem.

**KÉRDÉSEK ÉS MEGJEGYZÉSEK AZ 5. TÉZISPONTHOZ**

Kritikai megjegyzésemet és kérdéseimet azért elsősorban az 5. tézisponttal kapcsolatban kívánom megfogalmazni, mert véleményem szerint valamennyi tézispont közül ez a legfontosabb. E tézispont központi jelentőségét jól mutatja, hogy ez a jelölt összesen 9 közleményére hivatkozik, míg a többi tézispont csak egy vagy két közleményre. Idézem az 5. tézispontot:

5. Kidogoztunk egy kísérleti tervezőrendszert, amelynek alkalmazásával reakció-diffúzió mintázatok állíthatók elő a rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramjának szisztematikus feltérképezésével. A módszert sikerrel alkalmaztuk négy különböző kémiai rendszerben. Ezekben kémiai hullámok, valamint Turing- és frontinstabilitások által létrehozott stacionárius mintázatok kialakulását figyeltük meg.

A szerző módszerét a továbbiakban részben idézem, részben pedig a saját szavaimmal igyekszem magyarázni (evvel természetesen vállalva a tévedés kockázatát is), azt remélve, hogy így a kérdéseimet illetve kritikai megjegyzéseimet világosabban tudom megfogalmazni. A módszer első lépése a jelölt szavaival:

„(I) Kiválasztunk egy olyan, CSTR-ban bistabilitást és oszcillációt mutató reakciót, amelyben a pozitív és negatív visszacsatolási folyamatokat külön-külön kísérleti paraméterrel (pl. betáplálási koncentráció) lehet szabályozni.”

Célszerű lett volna, ha a jelölt valahol – akár a bevezetésben – tisztázza, hogy jelen esetben pontosan mit értsünk pozitív és negatív visszacsatoláson, és különösen a „visszacsatolási folyamatok” alatt. Ez nagyon könnyen lehet félreértések forrása. A visszacsatolás fogalmát ugyanis a folyamatirányításnál ([https://en.wikipedia.org/wiki/Process\\_control](https://en.wikipedia.org/wiki/Process_control)) szokás a leggyakrabban alkalmazni, és az emberek innen ismerik. Az olvasó ezek után joggal gondol a CSTR, illetve a benne zajló folyamatok szabályozására, annál is inkább, mivel a szabályozás szó is előfordul ugyanebben a mondatban. Meg kell azonban mondani, hogy szigorúan fogalmazva a CSTR a tárgyalt kísérletekben egyáltalán nem volt szabályozva, hanem csak vezérelve (lásd pl. <https://hu.wikipedia.org/wiki/Szab%C3%A1lyoz%C3%A1s>). A szabályozás és a vezérlés persze azért is keveredik, mert az angolban a „control” szót használják mindkettőre, és a vezérlést „open loop control”-nak szokás nevezni, ahol nincs is visszacsatolás, mert nincsen a beavatkozás eredményétől függő módosítás. Esetünkben például a betáplálási koncentrációt beállítjuk egy bizonyos értékre, és ezt a paramétert ezután már nem módosítja valamiféle szabályozó mechanizmus a reaktorban kialakuló koncentrációktól függően, vagyis nincsen semmilyen külső szabályozó „feedback loop”. Vagyis az általunk megválasztott betáplálási koncentrációkkal a CSTR-t csak vezéreljük, de nem szabályozzuk.

Visszacsatolás alatt itt a jelölt nyilván nem egy mérőeszközből és egy a mérési eredménytől függő beavatkozó eszközből álló szabályozástechnikai zárt hurkot ért, hanem olyan reakciólépésekből álló zárt hurkot, ahol valamely keletkező termék koncentrációja pozitív (azaz gyorsító), avagy negatív (azaz lassító) módon visszahat az őt termelő reakció sebességére (mint ahogy az az autokatalitikus, vagy az autoinhibíciós reakcióban történik). A dolgozat szóhasználatával élve tehát „aktivátor” illetve „inhibítor” komponensekről van szó, és a CSTR-t pedig ennek a két komponensnek a befolyási koncentrációjával vezéreljük. Megjegyzem még, hogy míg az aktivátor esetén mindig indokolt pozitív kémiai visszacsatolásról beszélni, az inhibítor esetében azonban nem feltétlenül, mert az nem mindig egy zárt reakcióhurok része.

A jelölt egyébként a közleményeiben precízen fogalmaz, és jelzi, hogy itt reakciókinetikai visszacsatolási hurkokról van szó („positive and negative **kinetic** feedback loops”-ról beszél az S12-es publikációban, illetve „**chemical** feedback”-ről az S14-es publikációban). Jó lett volna ezért a tézispontokban is egyértelműsíteni, hogy reakciókinetikai visszacsatolásról van szó. A negatív visszacsatolás használata azonban véleményem szerint még így sem szerencsés, bár egyes oszcilláló reakcióknál ez előfordulhat (pl. a BZ reakció esetén a klasszikus FKN mechanizmus szerint az autokatalitikus reakció inhibítorának (a bromid ionnak) a prekursora (a Ce(+4) ion) valóban az autokatalitikus reakcióban képződik,

és így jön létre egy késleltetett negatív visszacsatolás.) Általában azonban az inhibíciót nem feltétlenül negatív visszacsatolás okozza. (Pl. a HPSF reakciórendszerben a HPS reakció inhibitora (a hexaciano-ferrát(II) ion) nem az autokatalitikus HPS reakció terméke, hanem azt kívülről befolyatjuk a reaktorba.)

### Közbeszúrt magyarázat a módszerről

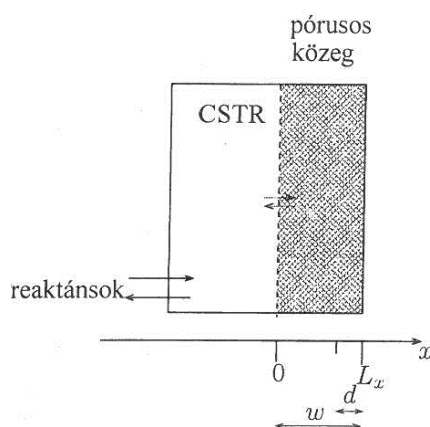
(Ez magyarázat csak azt a célt szolgálja, hogy az opponensi véleményt azok is könnyen megértsék, akik a disszertációt részleteiben nem ismerik. A magyarázatot azonban a védeken természetesen nem kívánom felolvasni.)

Egy hidrogénion-autokatalitikus reakció esetén, mint amilyen a hidrogén-peroxid – szulfition (rövidítve a HPS) reakció, a hidrogénion az aktivátor, és ekkor a reaktorba befolyó kénsav koncentrációja lehet az egyik paraméter. Ha a reaktorba hexaciano-ferrát (II) iont is befolyatunk (ez lesz így a HPSF reakció), amely a hidrogén-peroxiddal reagálva hidrogén iont fogyaszt és így inhibitor szerepet játszik, ekkor a hexaciano-ferrát (II) ionok betáplálási koncentrációja lehet a másik paraméter. A különféle dinamikai tartományokat e két paraméter által kifeszített síkon a Jacques Boissonade és Patrick DeKepper által javasolt nevezetes kereszt alakú fázisdiagram intuitív alkalmazásával lehet megtalálni.

### 1) Kérem a jelöltet, hogy egyet ért-e avval, hogy a módszer első lépésének megfogalmazása pontosítható. Amennyiben ezzel egyet ért, akkor kérem, hogy ismertesse a pontosított verziót.

*(II) A második lépésben ezt a kiválasztott reakciót egy ún. „egy oldalról táplált reaktor”-ba (OSFR-be) kell helyezni, és ott vizsgálva megkeressük azt a paramétertartományt, ahol térbeli bistabilitás és oszcilláció alakul ki.*

Az egy oldalról táplált reaktor sematikus rajzát a tézisfüzet 1. ábrája, illetve a disszertáció 2.19 ábrája mutatja.



**2.19. ábra.** Egy oldalról táplált reaktor (OSFR) keresztmetszeti rajza. A folyamatos kevert tartályreaktor (CSTR) táplálja az  $(x = 0)$  határfelületen keresztül a  $w$  vastagságú pórusos közeget. A reakció a  $d$  zónában megy végbe. Az  $x$  irányt megegyezés szerint a reaktor tengelyének mentén vesszük fel. A CSTR térfogata jellemzően lényegesen nagyobb, mint a pórusos közegé

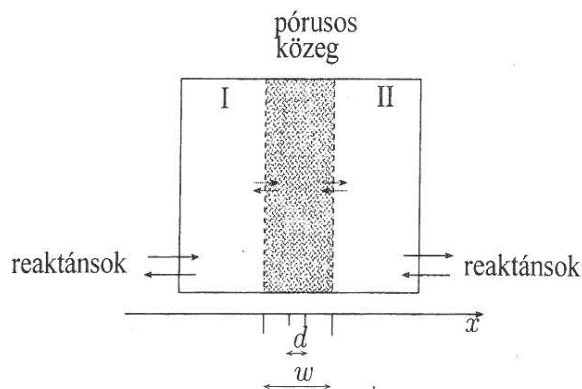
A továbbiakban ismét szóról szóra idézem a szerzőt:

„Ennek megtalálásában arra a tapasztalatunkra támaszkodhatunk, hogy az aktivátor-inhibitor rendszerekre OSFR-ben is az úgynevezett kereszt alakú fázisdiagram jellemző: azaz a térbeli bistabilitásból indulva az inhibíciót adó komponens koncentrációját növelve egy kritikus pont felett alakul ki a periodikus viselkedés.”

Kérdéseim a jelölthöz a második lépéssel kapcsolatban:

- 2) A CSTR-ban és az OSFR-ben felvehető nemegyensúlyi fázisdiagram valóban nagyfokú, topológiai értelemben vett hasonlóságot mutat. Azonban míg a CSTR-ban F és T állapotokról beszélünk, az OSFR-ben T helyett M állapotot találunk.

**Mit jelöl ez az OSFR M állapot, és miben különbözik ez a CSTR T állapotától?**



**2.18. ábra.** Két oldalról táplált reaktor (TSFR) keresztmetszeti rajza. Az I és II kevert tartályokba pumpáljuk a friss reagenseket, amelyek a kék szaggatott vonallal jelölt határfelületen bediffundálnak a  $w$  vastagságú pórusos közegbe. A reakció a  $d$  zónában megy végbe. Az  $x$  irányt megegyezés szerint a reaktor tengelyének mentén vesszük fel. Általában a kevert tartályok térfogata lényegesen nagyobb mint a pórusos közegé

- 3) Az OFSR-en kívül más olyan egyensúlytól tartósan távol tartott rendszerek is lehetségesek, amelyekben térbeli disszipatív struktúrák jelenhetnek meg. Ilyen például a TSFR, a két oldalról táplált reaktor, amelyet a disszertáció 2.18 ábrája mutat (lásd fenn).

**Mi a jelölt sejtése / véleménye: lehetséges lenne-e valamiféle, a kereszt alakú fázisdiagramhoz hasonló módszert találni egy TSFR reaktor esetén is?**

A módszer harmadik lépéséhez, illetve a többi tézispontozhoz fűződő kérdésem / megjegyzésem nincsen.

## ELMÉLETI ALAPOK

A dolgozat 2. fejezetében, az „Irodalmi összefoglaló”-ban esik szó az elméleti alapokról. Az elméleti alapok diszkussziója során nyilvánvalóan nem lehet szót ejteni mindenről, és némileg ízlés kérdése, hogy mit veszünk be, és mit hagyunk ki. Prigogine munkássága természetesen megkerülhetetlen, hiszen a „disszipatív struktúra” fogalmát is ő alkotta meg, amelyért joggal nyerte el az 1977-es kémiai Nobel díjat. Prigogine és Stangers gondolatai viszont (a szerző idézi őket), bár költőiek és inspirálóak, egy kísérletező tudós, vagy egy

mérnök számára nagyon kevésbé alkalmazhatóak. Pl. *”Ott, ahol a termodinamika általános törvényei már nem érvényesek, megnyilvánulhat a megfordíthatatlanság alkotó szerepe.”* Hm. Ezt nagyon nehéz precízen aprópénzre váltani. Meg mit is értsünk azon, hogy a termodinamikai általános törvényei nem érvényesek? (Őszintén szólva ez kicsit gyanúsán hangzik egy természettudós számára.)

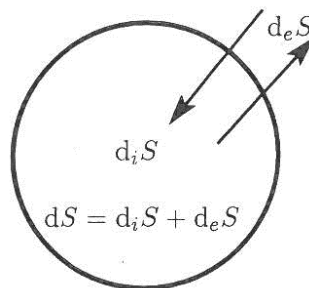
E helyett hasznosabbnak éreztem volna, ha arról ír a szerző, hogy a valódi dinamikai rendszerek mindig disszipatívak. (Tehát nem konzervatívak, vagy explozívok, bár matematikailag akár ilyenek is lehetnének.) Ez a posztulátum a termodinamika második főtételét általánosítja. Egy disszipatív rendszernek e szerint mindig van egy aszimptotikus állapota (attraktora), és a rendszer fejlődése ehhez tart egy tranzienst (átmeneti) állapotot keresztül, miközben a rendszer fokozatosan „elfelejti”, hogy honnan is indult. Egyensúlyi rendszer esetében egyetlen egy pontattraktorról van szó (ez tulajdonképpen a termodinamika második főtétele), de egyensúlytól távol tartott rendszerekben más attraktorok is szóba jöhetnek. Például olyan aszimptotikus viselkedés is lehetséges, amely időben és/vagy térben periodikus, vagy akár kaotikus; továbbá egyensúlytól távol már több aszimptotikus állapot, azaz egynél több attraktor is létezhet (bi- és multistabilitás). Továbbá a kísérleti paraméterek változtatásával egy eredetileg stabil aszimptotikus állapot akár el is tűnhet, és ezekben a bifurkációkban jelenhetnek meg a nevezetes disszipatív struktúrák, mint amilyenek a kémiai mintázatok is. A dinamikai rendszerekkel kapcsolatos 2.2 fejezetben a bifurkációkról már a szerző is részletesen ír (bár az attraktor fogalmát nem használja).

## AZ EGYENSÚLYTÓL VALÓ TÁVOL TARTÁS TECHNIKÁI

Legszívesebben azonban arról olvastam volna többet, hogy milyen elvek mentén konstruálhatunk egyensúlytól tartósan távol tartott rendszereket. Ez ugyanis irányt tud mutatni a mérnöki munkának, és így gyakorlati haszna is lehet az önszerveződő mintázatok előállítása szempontjából. (Egyébként a disszertáció, bár az egyensúlytól távol tartás technikáit általánosságban ugyan nem tárgyalja, konkrét példákat azonban természetesen bemutat, mint pl. a CSTR, az OSFR és a TSFR.)

### Nyitott, illetve nyílt rendszerek

A szerző evvel kapcsolatban is Prigogine-t idézi és a 2.1 ábrán bemutat egy Prigogine-re visszavezethető elvi rajzot.



**2.1. ábra.** Egy nyitott rendszer entrópiájának  $dt$  idő alatt bekövetkező  $dS$  megváltozását a környezettel történő energia és anyagcsere  $d_e S$  és a rendszerben zajló irreverzibilis folyamatok  $d_i S$  járulékainak összege adja

A Prigogine és Nicolis könyvéből származó rajz sem sokkal részletesebb:

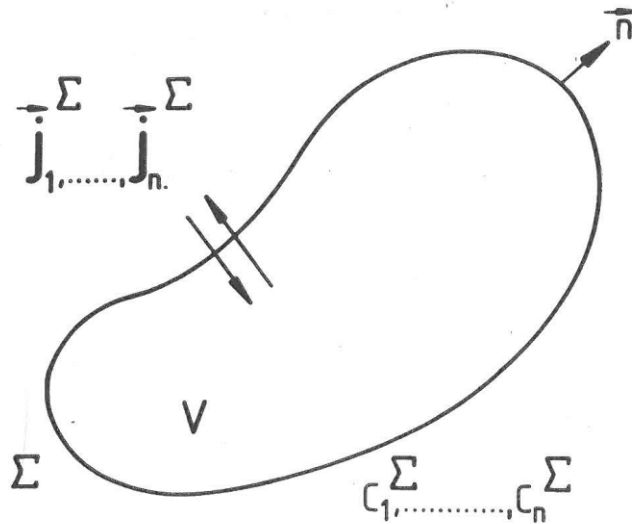
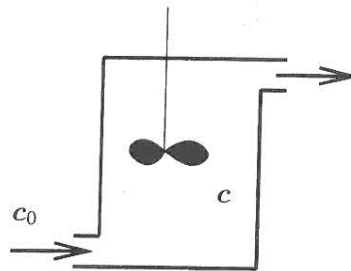


Figure 14. Schematic drawing of an open system (Nicolis and Prigogine 1977).  $V$  denotes the volume of the system and  $\Sigma$  stands for its surface,  $\vec{n}$  is the outer normal of the surface. Current densities on the surface  $\vec{j}_i^\Sigma$ , or concentrations on the surface  $c_i^\Sigma$  are given by the boundary conditions.

A disszertációból a hasonló stílusú egyszerűsítés további példajaként mutatnám be még a 2.11. ábrát, amely a CSTR sematikus rajza:



2.11. ábra. Folyamatos kevert tartályreaktor vázlatos rajza

Ezek a rajzok természetesen nem hibásak, de szerintem túlságosan leegyszerűsítik a valóságot, és ezért akár félrevezetőek is lehetnek. Nagyon igaz rájuk Albert Einstein gyakran citált intése, miszerint: „Everything should be made as simple as possible but not simpler”. Ha ugyanis a rendszer környezete egy struktúra nélküli egyensúlyi termodinamikai rendszer, akkor hiába adott az anyag-, a belső energia- és az entrópia-áram lehetősége a rendszer és a környezete között, előbb utóbb a rendszer és környezete mégis egyensúlyba kerül. Vagyis így nem tudjuk a rendszerünket az egyensúlytól tartósan távol tartani. A nyitott rendszer tehát önmagában nem garancia, kellene valamiféle más mechanizmusok is.

A bemutatott rajzokban nincsen semmi olyan, ami arra utalna, hogy miként lehet a távortartást biztosítani. Pedig ez alapvetően fontos. Feltehető, hogy ezeknek az egyensúlytól tartós eltérítést biztosító technikáknak a szükséges jelenlétét Prigogine azért nem akarta

jelezni, mert számos ilyen technika lehetséges, és Prigogine általánosításait az efféle speciális dolgok zavarták volna. A következőkben röviden megemlítenék néhány ilyen speciális technikát. (Zárójelben jegyezném meg, hogy megkülönböztetésül magyarul nem nyitott, hanem inkább nyílt rendszerekről szoktunk beszélni abban az esetben, ha az egyensúly beállítását a rendszerben valami külső hatás tartósan megakadályozza. Angolul ezeket „driven” – azaz meghajtott – rendszerként szokták emlegetni.)

Az egyik legegyszerűbb nyílt rendszert előállító technika az, ahol a vizsgált rendszer nem egy, hanem két (esetleg több) környezettel van kapcsolatban egyszerre. Több, mint 20 évvel ezelőtt néhai Farkas Henrik barátommal javasoltunk egy ilyen megoldást

(Farkas, H., Noszticzius, Z.: Explosive, Conservative and Dissipative Systems and Chemical Oscillators, in: Flow, Diffusion and Rate Processes. Advances in Thermodynamics, Vol. 6. Eds. Stanislaw Sienutycz and Peter Salamon. Taylor & Francis, New York 1992).

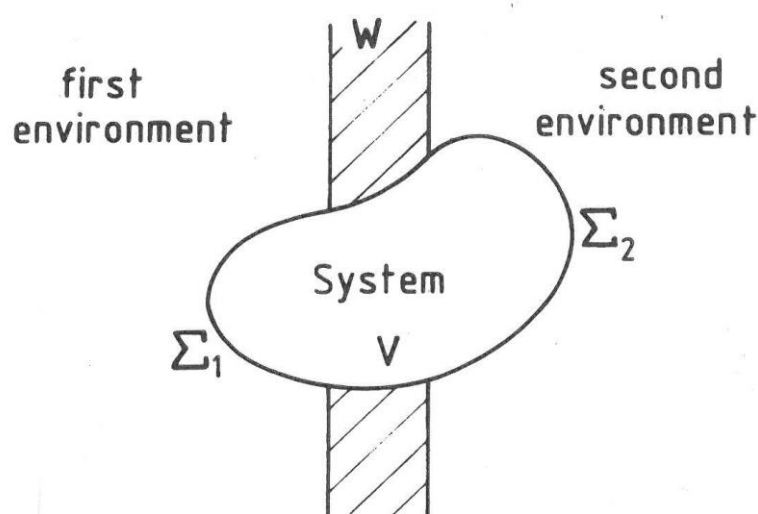


Figure 15. Schematic drawing of an open system with two environments. "W" denotes a wall isolating the two environments from each other.  $\Sigma_1$  and  $\Sigma_2$  are permeable surfaces of the system separating it from the first and the second environment respectively.

(A környezetek persze ugyancsak rendszerek, amelyek azonban olyan nagyok, hogy a vizsgált rendszerrel való kölcsönhatás csak elhanyagolható mértékben változtatja meg az állapotukat.) Lényeges, hogy a két környezet egymással nincsen egyensúlyban, és ez a „nemegyensúlyi környezet” tartja távol a vizsgált rendszerünket is az egyensúly elérésétől, ugyanis nem lehetséges egy olyan egyensúly, ahol a rendszerünk egyszerre van egyensúlyban mindkét környezetével.

### Perspektívák

Mint látjuk, a nemegyensúlyi környezet kényszeríti ki egy disszipatív rendszer esetén a különféle nemegyensúlyi aszimptotikus állapotok megjelenését. Tehát érdemes lenne egyszer szisztematikusan végiggondolnunk, hogy miféle nemegyensúlyi környezetek képzelhetők el. Itt a már megvalósított két technikából indulhatunk ki:

1) Több környezet, amely közül mindegyik önmagával egyensúlyban van, de a többi környezettel nincsen. Ilyen a CFUR vagy a TSFR reaktor. Ezekben a példákban a különféle reagenseket tartalmazó tartályok képezik a nemegyensúlyi környezetet.

2) Maga a környezet ugyan állandósult állapotban van, de ez az állandósult állapot nem egyensúlyi, hanem egy nemegyensúlyi (pl. stacionárius) állapot, amit pl. egy CSTR-ban valósíthatunk meg. Ilyen az OSF reaktorban a „pórusos közeg” CSTR környezete (bár ott a kölcsönhatás a CSTR állapotát is befolyásolhatja).

Felmerül a kérdés, hogy még milyen nemegyensúlyi környezetek hozhatnának létre kémiai mintázatokat? Ezek számának nyilván csak a fantázia szabhat határt, de a sok közül szeretnék kiemelni egy érdekes lehetőséget. A fenti példákban adott **térbeli** struktúrák képviselték a nemegyensúlyi környezetet. Mi lenne, ha a környezet valamilyen szisztematikus **időbeli** változtatásával hoznánk létre a nemegyensúlyi környezetet? Ilyen lehetne mondjuk egy „periodic forcing.” Ahhoz, hogy mintázatok képződjenek, persze még valamilyen instabilitásnak is jelen kell lennie a rendszerben. Fázisátalakulások (pl. telített oldatokból csapadék kiválása, gőz lecsapódása hideg felületen) során szinte mindig jelen vannak az alkalmas instabilitások, ahol még a „short range activation – long range inhibition” feltétele is teljesülhet a göcök növekedése során. (Minél nagyobb ugyanis egy göc, annál gyorsabban növekedik a nagyobb felülete miatt, és a környezetében pedig annál kevésbé tud újabb göc képződése megindulni.) Amennyiben a környezet hőmérsékletét a fázisátalakulás hőmérséklete körül periodikusan változtatjuk, akkor nem kizárt, hogy a nagyobb göcök valamiféle szabályos térbeli elrendeződése jöjjön létre. Ugyanis a kisebb göcök a melegedés periódusaiban könnyebben meg tudnak szünni, mint a nagyobbak, amelyek így több periódus során lassan magukba gyűjtik az összes anyagot. A nagyobb göcök méretét és karakterisztikus távolságát pedig esetleg a „periodic forcing” periódusidejével lehetne befolyásolni. Ez a technika persze csak egyetlen egy kiragadott példa az elképzelhető számtalan új közül.

A szerző a disszertáció utolsó, 6. fejezetében (Összefoglalás és kitekintés) egyrészt összefoglalja a kémiai mintázatok szisztematikus előállításában eddig elért szép sikereit, másrészt felvillant további sok érdekes lehetőséget. Ezen perspektívák között szerintem érdemes lenne megfontolni az egyensúlytól való eltérítésnek az eddigiektől eltérő, gyökeresen új módszereinek a kipróbálását is.

#### **4. Utolsó kérdésem a jelölthöz ezért az, hogy tervezi-e, illetve célszerűnek tartaná-e ilyen új technikák kifejlesztését?**

#### **A disszertációval és a jelölt munkásságával kapcsolatos véleményem összegzése**

Fent elmondott kiegészítő megjegyzéseim és korábban említett kritikai észrevételeim a jelölt által elért fontos új tudományos eredmények lényegét nem érintik. Azok összegzése alapján a doktori munkát minden szempontból elegendőnek tartom az MTA doktora cím megszerzéséhez, és ezért a nyilvános védés kitűzését támogatom.

Budapest, 2016. május

Noszticzius Zoltán  
a kémiai tudomány doktora